

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181397

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 J 1/5/04

C 0 9 J 175/04

C 0 8 G 18/10

C 0 8 G 18/10

C 0 9 J 11/04

C 0 9 J 11/04

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-353266

(22) 出願日 平成9年(1997)12月22日

(71) 出願人 000103648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72) 発明者 古賀 重之

大阪府大阪市鶴見区鶴見4-7-9 コニシ株式会社大阪研究所内

(72) 発明者 杉田 博

埼玉県浦和市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

(72) 発明者 佐藤 慎一

埼玉県浦和市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外8名)

(54) 【発明の名称】 石材用1液ウレタン系接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 接着後の寸法安定性を損なうことなく、石材の接着・施工を可能とする1液型ウレタン系接着剤組成物の提供。

【解決手段】 ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させて得られ、その末端にイソシアネート基を2～10重量%含有するウレタンプレポリマー100重量部、含水率が1,000重量ppm以下の充填剤10～500重量部及びゼオライト5～30重量部を含有する接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物(a)とポリイソシアネート化合物(b)を反応させて得られ、その末端にイソシアネート基を2～10重量%含有するウレタンプレポリマー(A)を100重量部、充填剤(c)を10～500重量部及びゼオライト(d)を5～30重量部含有し、その含水率が充填剤(c)当り1,000重量ppm以下であることを特徴とする石材用1液ウレタン系接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石材用1液ウレタン系接着剤組成物に関し、より詳細には、石材を貼り込む際に発泡による接着剤の膨脹がなく、石材面の変位が殆どない接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、内外装の建築工事における石材の使用は、その風合い、光沢、色調、自然指向、高級感等が相俟って、モルタル、タイル仕上げに代わるものとして注目され、規格石材の出現と共に使用実績が拡大している。石材を接着するための接着剤としては、一般的に2液型のエポキシ樹脂系接着剤が使用されているが、環境問題、作業性等から、又、主剤・硬化剤の混練の手間がかかるため作業性が悪い上、混合不良に起因する石材汚染等の問題があるため、1液型接着剤の要望が強く、1液型変成シリコン系接着剤が近年、上市・使用され始めている。

【0003】1液型変成シリコン系接着剤組成物として、特開平4-1220号公報に記載されているように、エポキシ樹脂、特定のケチミン誘導体、変成シリコン樹脂及び変成シリコン樹脂用触媒を含有するものが知られているが、この組成物は低温における硬化性が悪く、冬期等の低温環境下では、石材を貼り込んだ翌日でも、石材の自重によるずれが発生する場合が多い。この問題を解決するために、特開平5-320596号公報に記載されているように、変成シリコン系接着剤組成物に、水を吸収せしめた高吸収性ポリマーを添加することにより硬化性を高め、石材のずれを無くそうとする試みもなされている。しかしながら、この試みでは結局のところ2成分混合型となり、1液型であるというメリットが低減する。又、2液型エポキシ樹脂系接着剤と比較してコスト的に高価であるため、市場への導入が制限される結果となっている。

【0004】1液型イソシアネート基末端湿気硬化型樹脂は、広範囲の被着材に対して接着性が良好であり、低温における硬化性も1液型変成シリコン系接着剤よりも良好な接着剤組成物を得ることができる。しかしながら、石材の接着に適應する性能を付与した1液型イソシアネート基末端湿気硬化型樹脂では、イソシアネート基と水分が反応して硬化する際に、二酸化炭素ガスが発生

し、接着剤が膨脹する。このため、接着後の寸法精度が重要である用途には不向きであり、特に石材接着用途では、接着後の石材の面角度の狂いは直ちに美観を損なうため、実際の使用には問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題を解決するためになされたものであり、1液型イソシアネート基末端湿気硬化型樹脂でありながら、接着後の寸法安定性を損なうことなく、石材の接着・施工を可能とする接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ウレタンプレポリマーに複数の特定の添加剤を配合することにより、イソシアネート基と水との反応で発生する二酸化炭素ガスを吸収して本発明の目的を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物(a)とポリイソシアネート化合物(b)を反応させて得られ、その末端にイソシアネート基を2～10重量%含有するウレタンプレポリマー(A)を100重量部、充填剤(c)を10～500重量部及びゼオライト(d)を5～30重量部含有し、その含水率が充填剤(c)当り1,000重量ppm以下であることを特徴とする石材用1液ウレタン系接着剤組成物を要旨とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の接着剤組成物は上記の通りであるが、以下、上記接着剤組成物を調製する際に用いられる各成分について説明する。ポリオール化合物(a)としては、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール類、ソルビトール等、更にアンモニア、エチレンジアミン、尿素、モノメチルジエタノールアミン、モノエチルジエタノールアミン等のアミン類の1種又は2種以上の存在下、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を開環重合して得られるランダム又はブロック共重合体等、及びこれらの混合物等が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、例えばマレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸単独若しくは混合物と上記ジオール類単独若しくは混合物を重合して得られる重合体、ε-カプロラクトン、バレロラクトン等の開環重合体等、ヒマシ油等の活性水素を2個

以上有する活性水素化合物等が挙げられ、通常分子量が100~20,000のものが使用され、それらは使用目的や性能によって使い分けられたい。ポリチオール化合物(a)としては、一般式 $HS-(R-SS)_n-R-SH$ (但し、式中Rは、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-$ 、 $-O-C_3H_6-$ 又は $-C_2H_4-O-(C_2H_4-O)_m-C_2H_4-$ であり、n及びmは、2~50の整数である。)で示される液状ポリサルファイドが挙げられる。

【0009】ポリイソシアネート化合物(b)としては、ジイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

【0010】脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4'-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。

脂環式ジイソシアネート化合物：1,3-シクロペンレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。

芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 ω 、 ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-若しくは1,4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。

芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

【0011】ジイソシアネート化合物を除くポリイソシ

アネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ポリイソシアネート化合物：リジンエステルトリイソシアネート、1,4,8-トリイソシアネートオクタン、1,6,11-トリイソシアネートウンデカン、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-トリイソシアネートヘキサン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン等。

脂環式ポリイソシアネート化合物：1,3,5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネートメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2-(3-イソシアネートプロピル)-2,5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、2-(3-イソシアネートプロピル)-2,6-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、3-(3-イソシアネートプロピル)-2,5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン等。

芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物：1,3,5-トリイソシアネートメチルベンゼン等。

芳香族ポリイソシアネート化合物：トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、4,4'-ジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等。

これらポリイソシアネート化合物の使用に際し、黄変性が問題になる場合には、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族のポリイソシアネートを使用するのが好ましい。

【0012】充填剤(c)としては、無機質のもの、有機質のものが使用できる。無機質のものとしては、重質炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレイ、カオリン、モンモリロナイト、ヒュームドシリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、ポルトランドセメント、早強セメント、急結セメント、高炉セメント、白セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、珪砂、

川砂、シラスバルーン、ガラスバルーン、ガラスビーズ、石粉、石膏、セラミックパウダー、アスベスト、カーボンブラック、カーボランダム、グラファイト、ビッチ、体質顔料、酸化チタン、酸化鉄、白土、けいそう土、ベントナイト、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、パーライト、シリカゲル、スラグ、金属粉等が挙げられる。有機質のものとしては、ポリオレフィン樹脂系、ビニル（共重合）樹脂系、アクリル樹脂系、ゴムラテックス樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、飽和ポリエステル樹脂系、不飽和ポリエステル樹脂系、ポリアミド樹脂系、ポリスチレン樹脂系、フェノール樹脂系、尿素樹脂系、メラミン樹脂系、シリコン樹脂系、アセタール樹脂系、フェノキシ樹脂系、アリル樹脂系、ポリスルホン樹脂系、アルキッド樹脂系、セルロース等の粉体や中空体、炭素繊維、アラミド繊維、ゴムチップ等が挙げられる。充填剤（c）は、上記のものの中から、1種又は2種以上選択して用いることができる。

【0013】ゼオライト（d）としては、バイリット（商品名、栗田工業（株）製）、モレキュラーシーブ（商品名、ユニオン昭和（株）製）等から二酸化炭素ガス吸着能を持つ合成ゼオライトを適宜選択すれば良い。

【0014】本発明の接着剤組成物は、上記ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物（a）と上記ポリイソシアネート化合物（b）を反応させて得られるウレタンプレポリマー（A）100重量部、上記充填剤（c）10～500重量部及び上記ゼオライト（d）5～30重量部を含有するものである。充填剤（c）が10重量部未満では、接着剤自体の粘性が極端に低くなって、石材を貼り込む際に必要な厚みが確保できなくなり、500重量部を超えると、接着剤自体の粘性が極端に高くなり、作業性に支障を来すこととなる。又、ゼオライト（d）が5重量部未満では、発生する二酸化炭素ガスを吸着しきれないため接着剤が膨脹し、寸法安定性が確保できなくなり、30重量部を超えると、接着剤の硬化に必要な水分までも吸着してしまうため硬化性を阻害する結果となり、却って施工上支障を来すこととなる。

【0015】ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物（a）とポリイソシアネート化合物（b）を反応させてウレタンプレポリマー（A）とする方法は、それらからウレタンプレポリマーを合成する際に通常行われている方法に従えば良い。この際、ウレタンプレポリマー（A）のイソシアネート基の含有量を2～10重量%とすることが肝要であり、この範囲を外れると本発明の目的は達成し得ない。

【0016】ウレタンプレポリマー（A）を合成する工程は、触媒作用を有する有機金属化合物の存在下若しくは不存在下、好ましくは窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気で行うことが望ましい。上記有機金属化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテ-

ト、ジブチル錫オキサライド、オクチル酸錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、オクチル酸コバルト、有機アルミニウム化合物、有機チタネート化合物等を用いることができる。又、この反応は、有機溶媒等の存在下で行うことも可能である。

【0017】本発明の接着剤組成物は、ウレタンプレポリマー（A）に、充填剤（c）及びゼオライト（d）をそれぞれ前記の範囲となる割合で加え、室温～60℃の温度で、充分混合、攪拌することにより調製することができる。又、本発明の接着剤組成物は、ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物（a）と充填剤（c）を予め混合した後、ポリイソシアネート化合物（b）を反応させて充填剤（c）が混在するウレタンプレポリマー（A）とし、次いでゼオライト（d）を加えて上記と同様に調製することもできる。

【0018】上記のようにして調製された接着剤組成物は、その含水率が充填剤（c）当たり1,000重量ppm以下でなければならない。含水率が1,000重量ppmを超えると、接着剤組成物がゲル化するからである。その含水率を1,000重量ppm以下にするには、該組成物中の含水率が1,000重量ppm以下になるように乾燥等の方法で含水率を調節した充填剤（c）を用いれば良いが、ウレタンプレポリマー（A）と充填剤（c）との配合工程で、化学的或いは物理的方法により含水率を1,000重量ppm以下にしても良い。化学的方法としては、モノイソシアネート、生石灰、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト、メチルシリケート、エチルシリケート、各種アルキルアルコキシシラン、各種ビニルアルキルアルコキシシラン等の脱水剤を1種又は2種以上同時に用いる方法が挙げられる。又、物理的方法としては、加熱乾燥、減圧乾燥及びそれらの組み合わせ等が挙げられる。更に、前記のようにポリオール化合物若しくはポリチオール化合物（a）と充填剤（c）を予め混合して接着剤組成物を調製する場合、化合物（a）と充填剤（c）を予め混合する際に、上記と同様の方法で含水率を1,000重量ppm以下にしても良い。

【0019】このようにして調製された接着剤組成物は、そのものの硬化速度の制御及び接着力を向上する目的で、その基中に1個以上の一級のみ又は一級及び二級のアミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はアクリロキシ基を有し、2個以上のアルコキシ基を有する珪素化合物或いはメチルシリケート、エチルシリケート、及びそのオリゴマー（これらを珪素化合物（e）という。）を、ウレタンプレポリマー（A）100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で加えることができる。

【0020】珪素化合物（e）としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン

等の一級アミノ基を有する化合物、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等の一級、二級アミノ基を有する化合物、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン等のアクリロキシ基を有する化合物、 β -（3，4-ジエポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基を有する化合物、 γ -トリメトキシシリルプロピルメルカプタン、 γ -メチルジメトキシシリルプロピルメルカプタン、 γ -トリエトキシシリルプロピルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基を有する化合物等が挙げられ、これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0021】このようにして得られた接着剤組成物は、空气中若しくは被着材中ないしは下地材中の水分により硬化するが、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ラウレート、オクチル酸錫等の有機錫化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタネート化合物等の触媒の添加により、より早く硬化することができる。

【0022】本発明の接着剤組成物中には、この他に、可塑剤、添加剤、溶剤、難燃性付与剤を好適に添加することができる。上記可塑剤としては、キシレン樹脂、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。上記添加剤としては、老化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、揺変性付与剤、硬化促進剤、硬化遅延剤、顔料、染料、消臭剤、各種タッキファイアー、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。上記溶剤としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素等の本接着剤組成物と相溶性が良く、水分含有率が200重量ppm以下のものであればいずれを用いても良い。上記難燃性付与剤としては、リン化合物、ハロゲン化合物、シリコン化合物、金属化合物、ホウ素化合物、窒素化合物等の無機又は有機難燃剤、金属単体、反応型難燃性ポリマー等が挙げられ、これらは要求される難燃性のレベルに合わせて、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0023】本発明の接着剤組成物により接着可能な石材としては、大理石、花崗岩、テラゾブロック、砂岩、凝灰岩、粘板岩、雲母、安山岩、閃緑岩、角閃岩、石英、方解石、石灰岩、長石、玄武岩、滑石、水晶、めのう等が挙げられ、これらは天然、人造の如何、又は仕上げ法の如何を問わず好適に接着できる。又、上記以外に、素焼き、セラミック、セメント等の成型物、レンガ、砥石、石綿セメント板、サイジングボード、ガラス、貝殻等にも好適に使用できる。

【0024】上記の石材を下地に接着する方法としては、被着材若しくは下地又はその両方に該接着剤組成物を塗布しておき、貼り合わせる方法により施工できる。接着剤組成物の塗布形態としては、ある程度の厚みを持たせるため団子状に点付けする方法、塗り付けた接着剤組成物を左官ゴテやヘラ等を用いて平らに均す方法、櫛目ゴテを用いて筋状に塗布する方法、カートリッジや絞り器等を用いてビード状に塗布する方法、ローラーにより塗りつける方法、機械による自動塗布方法等が挙げられる。これらを適宜組み合わせても良いことはいうまでもない。

【0025】接着される下地としては、コンクリート下地、モルタル下地、ポリマーセメントモルタル下地、合板下地、セルフレベルング材下地、金属下地、プラスチック下地、FRP下地、樹脂モルタル下地、ALC下地、塗装下地等が挙げられる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を、実施例により具体的に説明する。なお、実施例及び比較例におけるパーセント（％）は重量基準である。実施例及び比較例で用いられた各化合物は下記の通りである。

ポリオール（a）

プレミノール4010（平均分子量10000のポリエーテルポリオール）（旭硝子（株）製）

G-1500（平均分子量1500のポリエーテルポリオール）（旭電化工業（株）製）

ポリイソシアネート化合物（b）

スミジュール44V20（クルードMDI：4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）（住友バイエルウレタン（株）製）

充填剤（c）

炭酸カルシウム（日東粉化工業（株）製、商品名：NS100、含水率が1，000重量％になるように乾燥）

ゼオライト（d）

バイオリットL（商品名、栗田工業（株）製）

珪素化合物（e）

KBM403（ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）（信越化学工業（株）製）

その他

スタンBL（商品名、錫触媒、三井有機合成（株）製）

ヒュームドシリカ（日本アエロジル（株）製、商品名：R972）

モノイソシアネート（住友バイエルウレタン（株）製、商品名：アディティブTI）

【0027】（実施例1）反応容器にプレミノール4010を1，000g、G-1500を100g及びスミジュール44V20を27．1g投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて、ウレタンプレポリマー（A）を得た。プレポリマー（A）のイソシアネート基（NCO）の含有量は5．0％であった。

得られたプレポリマー(A)に、表1に示す各化合物を、表1に示す割合で加え、混練機中で混合、攪拌して本発明の接着剤組成物を調製した。得られた接着剤組成物を用いて図1に示すような装置の石材2とコンクリート平板3の間に10mm厚に塗布し、両者を貼り合わせ後、接着剤組成物の膨脹による石材面の変位量を測定し、その結果を表2に示した。又、0℃における接着16時間後の接着剤組成物の硬化性を下記の基準で評価し、その結果を表2に示した。

◎：全くずれが認められず、人力で剥がすことができない。

○：全くずれは認められないが、人力で無理に剥がそうと思えば剥がすことができる。

×：ずれが発生する。

【0028】(比較例1～4)ゼオライト(d)としてのバイオリットLを用いないか、その使用量を表1に示す量に変化した以外は、実施例1と同様にして接着剤組成物を調製した。得られた接着剤組成物の膨脹による石材面の変位量を実施例1と同様にして測定し、それらの結果を表2に示した。又、接着剤組成物の硬化性を実施例1と同様にして評価し、それらの結果を表2に示した。

【0029】(比較例5)乾燥しない炭酸カルシウムを用いた以外は、実施例1と同様にしてその含水率が炭酸カルシウム当り2,000重量ppmの接着剤組成物を調製したが、得られた組成物はゲル化した。

【0030】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
プレポリマーA	400	400	400	400	400
NS100	800	800	800	800	800
ヒュームドシリカ	30	30	30	30	30
スタンBL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
モノイソシアネート	10	10	10	10	10
KHM403	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
バイオリットL	0	0	10	18	200

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
2時間経過後変位(mm)	0.00	0.42	0.30	0.26	0.00
4時間経過後変位(mm)	0.00	1.66	1.31	0.74	0.00
8時間経過後変位(mm)	0.01	3.87	3.33	1.76	0.00
16時間経過後変位(mm)	0.01	4.25	3.96	2.24	0.00
32時間経過後変位(mm)	0.02	5.42	4.53	2.99	0.00
64時間経過後変位(mm)	0.02	8.51	5.73	3.46	0.00
128時間経過後変位(mm)	0.03	10.03	6.46	3.88	0.00
256時間経過後変位(mm)	0.03	12.11	8.20	4.01	0.00
16時間経過後硬化性	○	◎	◎	○	×

表2に示す通り、ゼオライトを適量配合した接着剤組成物は、硬化する際の発泡による膨脹が殆どなく、接着した石材の寸法安定性が非常に優れている。しかし、比較例4のようにゼオライトの配合量が多すぎると、内部硬化性が悪くなり、石材の自重によるずれが発生し易くなる。

【0031】

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は、1液型であるために作業効率が良く、接着時に発泡の発生が殆どなく、接着後の寸法安定性に優れているため、石材接着用として非常に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】接着剤の膨脹による石材面の変位量を測定するための装置である。

【符号の説明】

- 1 接着剤組成物
- 2 石材
- 3 コンクリート平板
- 4 バッカー
- 5 ダイヤルゲージ
- 6 検出器

【図1】

